

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

31. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

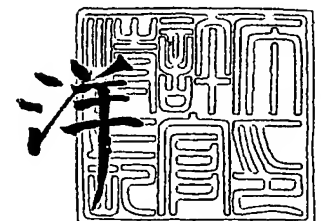
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 2 8 1 5 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 8 1 5 7]

出 願 人
Applicant(s): 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司

2 0 0 4 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4860
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 鎌田 博稔
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 坂田 優子
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 内田 博
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
 【代表者】 大橋 光夫
【代理人】
 【識別番号】 100081086
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大家 邦久
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100117732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小澤 信彦
【代理人】
 【識別番号】 100121050
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 篤史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043731
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213106

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) を必須成分とすることを特徴とするインクジェットインク組成物。

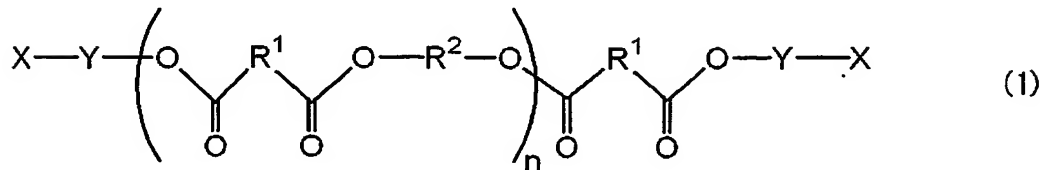
【請求項 2】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の融点が 40～250℃である請求項 1 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 3】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) が、下記式 (1)

【化 1】



(式中、X は反応性基を表わし、Y は 2 価の有機基を表わし、R¹ は置換基を有しても良いアリーレン基を表わし、R² は 2 価の有機基を表わし、n は 1～30 の整数を表わす。)

で示される構造である請求項 1 または 2 記載のインクジェットインク組成物。

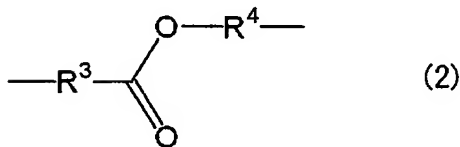
【請求項 4】

X が、オキセタニル基、カルボキシ基、酸無水物基、水酸基、またはエチレン性不飽和基から選択される反応性基である請求項 3 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 5】

Y が、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基、または下記式 (2)

【化 2】



(式中、R³ 及び R⁴ はそれぞれ独立して、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基または置換基を有しても良いアリーレン基を表わし、R⁴ は反応性基 X と結合する。) で示される基から選択される請求項 3 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 6】

R¹ が、1, 4-フェニレン基または 1, 3-フェニレン基から選択されるアリーレン基である請求項 3 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 7】

R² が、置換基を有しても良いアルキレン基または置換基を有しても良いシクロアルキレン基である請求項 3 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 8】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の含有量が、組成物の樹脂成分中 3～50 質量%である請求項 1 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 9】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) 以外の樹脂成分として、エポキシ樹脂 (B) を含有する請求項 1 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 10】

必須成分組成物が、溶剤 (C) に溶解しているか、または溶剤 (C) 中に分散している

請求項 1 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 1 1】

前記溶剤 (C) が、主溶剤として沸点が 180～260℃で、かつ 20℃における蒸気圧が 133 Pa 以下の溶剤成分を溶剤の全量に対して 60 質量%以上を含有する請求項 10 記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物の溶剤 (C) を乾燥した後、加熱することにより得られる硬化物。

【請求項 1 3】

請求項 1 乃至 11 記載の組成物を用いて基板にインクジェット方式でパターン印刷した後、加熱により末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) を溶融させながら硬化させることを特徴とするインクジェットインク組成物の硬化方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物の硬化物からなることを特徴とする絶縁保護皮膜。

【請求項 1 5】

請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物の硬化物からなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 記載の絶縁保護皮膜を有することを特徴とするプリント配線板。

【請求項 1 7】

請求項 1 5 記載の層間絶縁膜を有することを特徴とするプリント配線板。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェットインク組成物、その硬化方法及び用途

【技術分野】

【0001】

本発明はインクジェットインク組成物に関する。さらに詳しく言えば、インクジェット方式でパターン印刷後、ブリード、熱硬化時のダレ等による線幅変化がみられないため、高精細なパターン形成に適用できる絶縁保護皮膜（ソルダーレジスト）あるいは層間絶縁膜に適した熱硬化性のインクジェットインク組成物、およびその硬化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

配線（回路）パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行なわれるハンダ付け工程において、不必要な部分にハンダが付着しないように保護する目的で、カバーコートもしくはソルダーレジストと呼ばれる保護層をスクリーン印刷でプリント配線板上に被覆することが行なわれているが、回路基板の微細化、高密度化に伴ってソルダーレジストの高精細化の必要性も高まってきた。

【0003】

従来、ソルダーレジストとしては熱硬化型のレジスト組成物が用いられてきた（例えば、特公平5-75032号公報（特許文献1）、特開平1-146964号公報（特許文献2）、特開平6-41485号公報（特許文献3））。これらの熱硬化性ソルダーレジスト組成物はスクリーン印刷法によりパターン印刷した後に加熱により硬化を行なっている。

しかしこの方法を用いた場合、パターン印刷した直後のレジスト組成物が硬化していないために、印刷したレジスト組成物より樹脂分が滲み出す、いわゆるブリードが発生したり、硬化時の加温により粘度が低下してインクがたれる現象（ダレ）が発生し、目的とする線幅より太くなってしまう問題があった。

また、スクリーン印刷の場合、印刷版の伸びによるテンションの劣化により、塗布厚、位置精度のバラつきが生じ、設計変更の際、版の作り直しが必要となる等の問題があった。

【0004】

これらの問題に対し、特開平9-214110号公報（特許文献4）にはインクジェット方式でソルダーレジストをパターン印刷する方法が記載されているが、高精細なパターンを形成するために必要なソルダーレジスト組成物の要件が全く記載されていない。また、特開2001-332840号公報（特許文献5）には、基板上に感光性のソルダーレジスト層を形成した後に、インクジェット方式で遮光層をパターン印刷し、さらに露光・アルカリ現像することにより高精細なパターンを形成する方法が記載されている、この方法の場合、版を作り直す必要はないが、露光及びアルカリ現像を行なわなくてはならないので、作業工程が増え、製品の歩留まりが悪くなる問題があった。

【0005】

【特許文献1】 特公平5-75032号公報

【特許文献2】 特開平1-146964号公報

【特許文献3】 特開平6-41485号公報

【特許文献4】 特開平9-214110号公報

【特許文献5】 特開2001-332840号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、ブリードや、加熱時のダレによる線幅変化がなく、インクジェット方式で印刷でき、高精細なパターンを形成可能なソルダーレジストあるいは層間絶縁膜に適したインクジェットインク組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

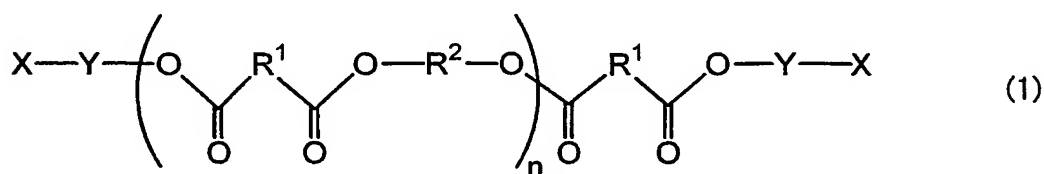
【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、両末端に反応性基を有する特定の構造を有する結晶性樹脂をソルダーレジスト用組成物に配合すると、ブリードや熱硬化時のダレを抑制でき、インクジェット方式でパターン印刷した場合、印刷された線幅を維持できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の1～17に示すインクジェットインク組成物、その硬化方法及び用途に関する。

1. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) を必須成分とすることを特徴とするインクジェットインク組成物。
2. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の融点が40～250℃である前項1記載のインクジェットインク組成物。
3. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) が、下記式 (1)

【化1】

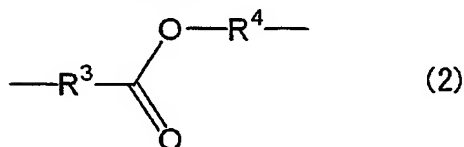


(式中、Xは反応性基を表わし、Yは2価の有機基を表わし、R¹は置換基を有しても良いアリレン基を表わし、R²は2価の有機基を表わし、nは1～30の整数を表わす。)

で示される構造である前項1または2記載のインクジェットインク組成物。

4. Xが、オキセタニル基、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、またはエチレン性不飽和基から選択される反応性基である前項3記載のインクジェットインク組成物。
5. Yが、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基、または下記式 (2)

【化2】



(式中、R³及びR⁴はそれぞれ独立して、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基または置換基を有しても良いアリレン基を表わし、R⁴は反応性基Xと結合する。) で示される基から選択される前項3記載のインクジェットインク組成物。

6. R¹が、1, 4-フェニレン基または1, 3-フェニレン基から選択されるアリレン基である前項3記載のインクジェットインク組成物。
7. R²が、置換基を有しても良いアルキレン基または置換基を有しても良いシクロアルキレン基である前項3記載のインクジェットインク組成物。
8. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の含有量が、組成物の樹脂成分中3～50質量%である前項1記載のインクジェットインク組成物。
9. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) 以外の樹脂成分として、エポキシ樹脂 (B) を含有する前項1記載のインクジェットインク組成物。
10. 必須成分組成物が、溶剤 (C) に溶解しているか、または溶剤 (C) 中に分散している前項1記載のインクジェットインク組成物。
11. 前記溶剤 (C) が、主溶剤として沸点が180～260℃で、かつ20℃における蒸気圧が133 Pa以下の溶剤成分を溶剤の全量に対して60質量%以上を含有する前項10記載のインクジェットインク組成物。

12. 前項1乃至11のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物の溶剤(C)を乾燥した後、加熱することにより得られる硬化物。

13. 前項1乃至11記載の組成物を用いて基板にインクジェット方式でパターン印刷した後、加熱により末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)を熔融させながら硬化させることを特徴とするインクジェットインク組成物の硬化方法。

14. 前項1乃至11のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物の硬化物からなることを特徴とする絶縁保護皮膜。

15. 前項1乃至11のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物の硬化物からなることを特徴とする層間絶縁膜。

16. 前項14記載の絶縁保護皮膜を有することを特徴とするプリント配線板。

17. 前項15記載の層間絶縁膜を有することを特徴とするプリント配線板。

【発明の効果】

【0008】

本発明の両末端に反応性基を有する結晶性樹脂を含有するインクジェットインク組成物は、ブリードや熱硬化時のダレが起きないことにより細線パターンの線幅保持性に優れ、インクジェット方式で印刷できることにより、高精細が要求されるプリント配線板の作製に好適に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂

1-1. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)

本発明の両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)は、結晶性領域と無定形領域が混在しているものである。無定形領域は溶剤または他の液状樹脂に溶解することができるが、結晶性領域では溶剤または他の液状樹脂に溶解することができない。その結果、あたかも微小な結晶性領域を架橋点として非常に緩やかな3次元架橋を形成され、構造粘性が組成物に付与される。この構造粘性によってパターン印刷後のブリードが抑制される。さらに両末端に反応性基を有することにより、融点以上に加熱されると、結晶領域の熔融と同時に他の樹脂成分と速やかに反応することができるので、熱硬化時のダレも抑制できる。

【0010】

ここで、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)の融点は、ソルダーレジストの一般的な熱硬化温度以下の温度が好ましい。好ましい温度範囲としては40~250℃が挙げられ、より好ましくは80~200℃である。40℃より低いと熱硬化時に組成物に構造粘性を付与できず、ダレ、ブリードが起こってしまう。250℃より高くなると加熱時に結晶性樹脂(A)が熔融しないまま硬化してしまうので、硬化物の樹脂相が不均一となり、硬化物の機械的強度が低下する。また樹脂成分の熱分解も起こり、硬化物の絶縁性、耐久性も低下する。

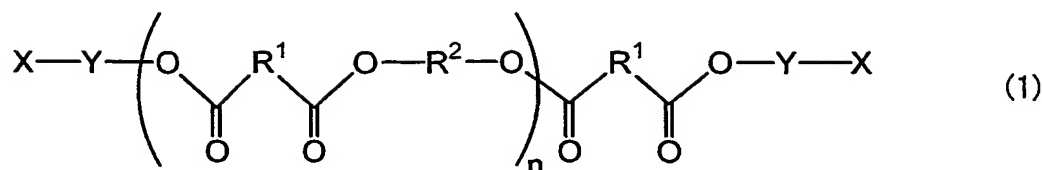
【0011】

本発明の組成物中における両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)の樹脂成分中の含有量は、3~50質量%が好ましく、5~40質量%がさらに好ましい。3質量%より少ないと構造粘性が付与できないのでダレ、ブリードの抑制が不十分であり、50質量%を超えると、基材との密着性が低下する。

【0012】

本発明において使用可能な結晶性樹脂の骨格としては、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリオレフィン等の一般的な結晶性樹脂を挙げることができるが、他の樹脂成分との相溶性や熱硬化物の特性の点から、下記式(1)で表わされる結晶性のポリエステル樹脂(A1)が、特に好ましい。

【化3】



(式中、Xは反応性基を表わし、Yは2価の有機基を表わし、R¹はアリーレン基を表わし、R²は2価の有機基を表わし、nは1～30の整数を表わす。)

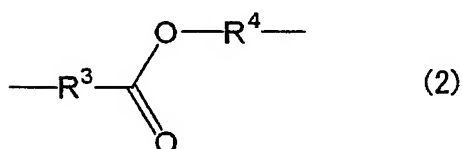
【0013】

Xは結晶性樹脂が熔融した後に他の樹脂成分と反応する部位である。ここで、好ましい官能基Xとしては、オキセタニル基、エポキシ基、アジリジニル基、カルボキシル基、酸無水物基、エチレン性不飽和基、水酸基、メルカプト基、オキサゾリン基、イソシアネート基、アミノ基等を挙げることができるが、安定性と反応性のバランスから、オキセタニル基、カルボキシル基、酸無水物基、エチレン性不飽和基、水酸基が特に好ましい。

【0014】

また、Yは上記Xとポリエステル主鎖を結合させる部位であり、2価の有機基であれば任意に選択することができる。好ましいYとしては置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基、下記式(2)から選択される基が挙げられる。

【化4】



(式中、R³及びR⁴はそれぞれ独立して、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基または置換基を有しても良いアリーレン基を表わし、R⁴は反応性基Xと結合する。)

【0015】

ここで、置換基を有しても良いアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有しても良いシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

【0016】

また、式(2)中の、R³、R⁴は置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基または置換基を有しても良いアリーレン基を表わす。ここで置換基を有しても良いアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有しても良いシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、2-カルボキシシクロヘキシレン基等が挙げられ、置換基を有しても良いアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、2-カルボキシフェニレン基、1, 4-ナフタリレン基、2, 6-ナフタリレン基等が挙げられる。

【0017】

また、R¹はアリーレン基を示し、式(1)の樹脂(A1)に結晶性を付与する部位である。好ましいアリーレン基としては、1, 3-フェニレン基、4-メチル-1, 3-フ

エニレン基、5-メチル-1, 3-フェニレン基、4, 5-ジメチル-1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2, 3-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフタリレン基、2, 6-ナフタリレン基等を挙げられるが、これらの中でも、結晶性が高いことから1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基がより好ましい。

【0018】

また、 R^2 は2価の有機基であり、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基が好ましい。置換基を有しても良いアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有しても良いシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

【0019】

また、重合度 n は 1～30 が好ましく、より好ましくは 1～20 である。 n が 0 では結晶性が発現せず、30 を超えると単位重量当たりの末端反応性基の濃度が下がり、熱硬化性が低下する。

【0 0 2 0】

1-2. 式(1)で示される結晶性樹脂(A1)の製造方法

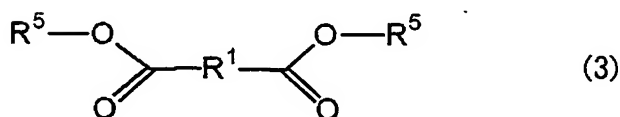
式(1)で示される結晶性樹脂(A1)の主鎖となるポリエステル骨格の合成方法としては下記の方法が挙げられる。

(i) 式(3)で示される化合物(D)及び式(4)で示される化合物(E)を用いてエステル交換反応を行なう方法。

(ii) ジカルボン酸及び式(4)で示される化合物(E)を用いて脱水縮合反応を行なう方法。

(iii) ジカルボン酸ハライド及び式(4)で示される化合物(E)を用いる反応により合成する方法。

【化5】



(式中、 R^1 は前記と同じ意味を表わし、 R^5 はアルキル基またはアルケニル基を表わす。)

【化6】



(式中、 R^2 は前記と同じ意味を表わす。)

【0 0 2 1】

これらの中でも、反応の容易さ、後処理工程の簡便さ、イオン性不純物が少ないことから、(i)のエステル交換反応が好ましい。

反応性基は上記ポリエステル主鎖を合成した後に導入するが、場合によっては上記エステル交換反応時に導入してもよい。

【0 0 2 2】

ここでエステル交換反応に使用する各原料について以下に詳細に説明する。

1-2-1. 式(3)で示される化合物(D)

化合物 (D) はポリエステル樹脂の結晶性を制御するために使用する。ここで R^1 は式 (1) の R^1 と同じでアリーレン基を表わし、式 (1) の樹脂に結晶性を付与する部位で

ある。好ましいアリーレン基としては、1, 3-フェニレン基、4-メチル-1, 3-フェニレン基、5-メチル-1, 3-フェニレン基、4, 5-ジメチル-1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2, 3-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフタリレン基、2, 6-ナフタリレン基等を挙げられるが、結晶性が高いことより、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基がより好ましい。

【0023】

また、 R^5 は、エステル交換反応時に生成するアルコール(R^5OH)が容易に反応蒸留により反応器から系外に留去できるように、炭素数1~6のアルキル基あるいはアルケニル基が好ましい。特に好ましくは炭素数1~4のアルキル基、または炭素3から4のアルケニル基である。そのような置換基の具体例としては、アルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が挙げられ、アルケニル基としては、アリル基、ブテニル基等が挙げられる。

【0024】

本発明で用いられる化合物(D)の具体例としては、イソフタル酸、4-メチルイソフタル酸、4, 6-ジメチルイソフタル酸、テレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、2, 3-ジメチルテレフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジ-*n*-プロピルエステル、ジイソプロピルエステル、ジ-*n*-ブチルエステル、ジ-*sec*-ブチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-*tert*-ブチルエステル、ジ-*n*-ペンチルエステル、ジ-*n*-ヘキシルエステル、ジアリルエステル、ジブテニルエステル等が挙げられる。

【0025】

1-2-2. 式(4)で示される化合物(E)

本発明において化合物(E)は、本発明に使用される結晶性樹脂(A1)の融点をコントロールするために使用する。ここで、 R^2 は置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基が好ましい。置換基を有しても良いアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有しても良いシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

【0026】

本発明で用いられる化合物(E)の具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0027】

1-3. ポリエステル主鎖の製造条件

結晶性樹脂(A1)を合成するエステル交換反応においては、従来知られているエステル交換触媒を使用できるが、特に好ましい触媒はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびそれらの酸化物、および弱酸塩、Mn、Zn、Cd、Zr、Pb、Ti、Co、Snの酸化物、水酸化物、無機酸塩、アルコラート、有機酸塩、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジブチルスズジクロライド等の有機スズ化合物等である。

【0028】

これらの触媒の使用量は、触媒の活性によっても異なるが、適度な速度でアルコールを留出させえるような量を使用すべきである。一般的には、原料の化合物(D)に対して0

． 0001～1質量%、好ましくは0.001～0.5質量%使用される。

【0029】

反応の実施の形態としては、原料の化合物(D)より生成する炭素数1～6のアルコールの沸点以上に加熱して、エステル交換反応を行なわせ、ポリエステル生成に有利なように生成する炭素数1～6のアルコールを反応蒸留により反応器から系外に留去する。一般に常圧か加圧下に反応を行なうが、反応の転化率が上がってくるとともに、反応系内を減圧にして炭素数1～6のアルコールの留去を速やかに行なう方法が効果的である。

【0030】

反応温度は、上述したように原料の化合物(D)より生成する炭素数1～6のアルコールの沸点以下ではアルコールの留去を効果的に行なうことができず、また、あまり温度が高いと、化合物(E)の留出の問題があるので、一般的には100～250℃の間、より好ましくは130～200℃の間で選択される。

【0031】

反応終了後のポリエステル樹脂の取り出しは、種々の方法で実施できる。例えば、反応後に蒸留や適当な貧溶媒を用いた再沈により原料、副生成物を抜いて精製することも可能であるが、通常そのままでも使用することが出来る。工業的には後者が有利である

【0032】

1-4. 反応性基の導入方法

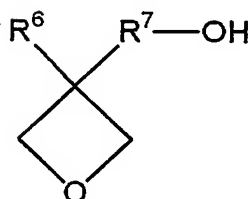
本発明に用いられる式(1)の結晶性樹脂(A1)の反応性基としては、オキセタニル基、水酸基、エチレン性不飽和基、カルボキシル基、酸無水物基が特に好ましく用いられる。各反応性基の導入方法は特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。

【0033】

1-4-1. オキセタニル基

オキセタニル基は、結晶性ポリエステルを合成する時のエステル交換反応時に下記式(5)で示される化合物(F)を使用することにより導入できる。

【化7】



(5)

(式中、R⁶は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わし、R⁷は炭素数1～6のアルキレン基を表わす。)

【0034】

R⁶が表わす水素原子及び炭素数が1～6のアルキル基はいずれも好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基が例示されるが、原料の入手の容易性からメチル基、エチル基が特に好ましい。

また、R⁷は炭素数が1～6のいずれのアルキレン基も好ましい。具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示されるが、原料の入手の容易性から特にメチレン基及びエチレン基が好ましい。

【0035】

1-4-2. 水酸基

水酸基は、結晶性ポリエステル樹脂を合成する時のエステル交換反応時に、式(4)で示される化合物(E)を、式(3)で示される化合物(D)よりモル比で過剰に使用することにより導入できる。

【0036】

1-4-3. エチレン性不飽和基

エチレン性不飽和基は、結晶性ポリエステルを合成する時のエステル交換反応時に、R

⁵がアリル基、ブテニル基等のアルケレン基である式(3)で示される化合物(D)を、式(4)で示される化合物(E)よりモル比で過剰に使用することにより導入できる。また、上記水酸基を有する結晶性ポリエステル樹脂の末端水酸基に、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等の1分子中にエチレン性不飽和基とイソシアネートを有する化合物のイソシアネート基を反応させても良い。

【0037】

1-4-4. カルボキシシル基

カルボキシシル基は、上記水酸基を有する結晶性ポリエステル樹脂の末端の水酸基に、無水コハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸等の酸無水物を反応させることにより導入できる。

【0038】

1-4-5. 酸無水物基

酸無水物基は、上記水酸基を有する結晶性ポリエステル樹脂の末端の水酸基に無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸無水物等の1分子中に酸無水物基を2個有する化合物や、無水トリメリット酸クロライドのように1分子中に酸無水物基とカルボン酸ハライドを有する化合物を用いることで容易に導入できる。

【0039】

2. 末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)以外の樹脂成分

本発明に用いられる末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)以外の樹脂成分としては、上記結晶性樹脂(A)と反応し、かつソルダーレジスト用組成物に用いることが可能な非晶性の熱硬化性樹脂が好ましい。

【0040】

そのような熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、メラミン誘導体(例えば、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブトキシ化メラミン、縮合ヘキサメトキシメラミン等)、尿素化合物(例えば、ジメチロール尿素等。)、ビスフェノール系化合物(例えば、テトラメチロール・ビスフェノールA等。)、オキサゾリン化合物等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも本発明に用いられる結晶性樹脂末端の反応性基との反応の容易さ、長期絶縁特性、耐熱性、加工性の観点よりエポキシ樹脂(B)が好ましい。

【0041】

2-1-1. エポキシ樹脂(B)

エポキシ樹脂は1分子中に2個以上のオキシラン基を含む化合物であり、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂などの1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が挙げられる。さらに、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、およびビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。本発明において、これらのエポキシ樹脂は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0042】

2-1-2. エポキシ樹脂の硬化触媒

上記エポキシ樹脂は硬化触媒の存在下で硬化できる。硬化触媒としては、3級アミン、イミダゾール化合物等のエポキシ基の重合を促進する触媒作用を有する化合物が用いられ

る。

【0043】

3級アミン系化合物の具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビスシクロ(5. 4. 0)ウンデセン-1等が挙げられる。

【0044】

イミダゾール系化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等が挙げられる。

【0045】

これらの3級アミン系化合物、イミダゾール系化合物の詳細な具体例は、「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」(株式会社 シーエムシー, 1994年発行) 94~107頁に記載されている。

【0046】

2-1-3. エポキシ樹脂の硬化剤

また、エポキシ樹脂の硬化触媒以外に、エポキシ基と反応する官能基を有する化合物を硬化剤として用いることができる。硬化剤としては、1級もしくは2級アミン系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物等エポキシ基に付加する官能基を有する化合物が挙げられる。

【0047】

1級もしくは2級アミン系化合物の具体例としては、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ポリオキシプロピレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ノルボルレンジアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン、m-キシリレンジアミン等の脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミンが挙げられる。さらに詳しくは「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」(株式会社 シーエムシー, 1994年発行) 41~93頁に記載されている。

【0048】

酸無水物系化合物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリレート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、7, 12-ジメチル-7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸部分無水物等が挙げられる。さらに詳しくは「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」(株式会社 シーエムシー, 1994年発行) 117~145頁に記載されている。

【0049】

フェノール系化合物の具体例としては、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフ

エノールS、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、ポリ-p-ビニルフェノール、ビスフェノールA型ノボラック等が挙げられる。さらに詳しくは「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」(株式会社 シーエムシー、1994年発行) 149~162頁に記載されている。

酸無水物系化合物、及びフェノール系化合物はエポキシ基との反応性を上げるため、前述した3級アミン系化合物やイミダゾール系化合物を加えても良い。

【0050】

3. 溶剤 (C)

本発明のインクジェットインク組成物には当該組成物をヘッドから吐出できるインクに調製するために、必要に応じて溶剤 (C) を配合する。そのような溶剤としてはインクジェット方式のヘッドからのインクのスムーズな吐出とノズル先端における急速な乾燥を抑制するため、沸点が180℃~260℃、特に210℃~260℃で、かつ20℃での蒸気圧が133Pa (1.0mmHg) 以下の溶剤を主溶剤として用いる。そのような主溶剤は溶剤 (C) の全量に対して好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上の割合で配合する。

【0051】

沸点が180~260℃で、かつ25℃で133Pa (1.0mmHg) 以下の溶剤成分は適度な乾燥性及び蒸発性を有している。そのため、そのような溶剤成分を高い配合割合で含有する単独溶剤または混合溶剤を用いると、記録ヘッドのノズル先端において急速には乾燥しないので、インクの急激な粘度上昇や目詰まりが発生せず、吐出の直進性や安定性に悪影響を及ぼさずにすむ。それとともに被吐出面に吹き付けた後は乾燥が適度な速度で進行するので、インクが被吐出面になじんで塗工膜表面が水平かつ滑らかになってから、自然乾燥または一般的な加熱工程によってインク中の溶剤を速やかに乾燥させることができる。

【0052】

好ましい主溶剤の具体例としては、ジエチレングリコールジアセテート (沸点250℃, 3Pa (20℃))、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (沸点247℃, 1.3Pa以下 (20℃))、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (沸点217℃, 13Pa以下 (20℃))、ジエチレングリコールジブチルエーテル (沸点254℃, 1.3Pa (20℃))、アジピン酸ジエチル (沸点251℃, 160Pa (78℃))、N-メチルピロリドン (沸点202℃, 45Pa (20℃))、酢酸-2-エチルヘキシル (沸点199℃, 53Pa (20℃)) 等が挙げられる。

【0053】

本発明においては、上記主溶剤と組み合わせて一般的な溶剤を使用することが可能である。そのような溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

【0054】

本発明のインクジェットインク組成物中における溶剤 (C) の含有量は40~95質量%が好ましい。40質量%より少なくなると粘度が高すぎてインクジェットヘッドからの吐出が困難になるのでインクジェット方式での印刷は不可能になり、95質量%より大きくなると印刷できる膜厚が薄くなってソルダーレジストとして必要な絶縁性が低下する。さらに好ましくは50~90質量%である。

【0055】

また、本発明のインクジェットインク組成物の適正な粘度は0.1から100mPa・

s [B型粘度計(Brookfield Viscometer)で測定] になるよう調節するのが好ましい。更に好ましい粘度は0.5~80 mPa・sである。このような粘度であると対象物への塗布や印刷により適し、使用しやすくなる。常温で上記粘度範囲にできない場合には、加温することにより粘度を下げてよい。

【0056】

4. 着色剤

本発明のインクジェットインク組成物には、通常のインクジェット用インクに配合される着色剤を加えて使用される。このような着色剤としては、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等が挙げられる。さらに詳しくは、「最新顔料応用技術」(株式会社 シーエムシー, 1988年発行) 337~342頁及び「特殊機能色素」(株式会社 シーエムシー, 1988年発行) 175~183頁に記載されている。

【0057】

5. その他構成成分

5-1. 無機充填剤

本発明のインクジェットインク組成物には、粘度特性の改良、耐熱性の向上、硬度の向上のため、インクジェットヘッドの目詰まりが起きない程度に無機充填剤を配合することができる。

無機充填剤の具体例としては、タルク、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸塩化合物等が挙げられる。

【0058】

5-2. 難燃性付与剤

ソルダーレジストの場合、用途によっては難燃性を要求される場合があるが、その場合には難燃性付与剤を配合してもよい。

そのような難燃性付与剤としては、臭素化合物、水和金属化合物、リン系化合物、アンチモン系化合物を挙げることができる。

【0059】

5-2-1. 臭素化合物

臭素化合物の具体例としては、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAカーボネートオリゴマー、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス(プロモエチルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス(エトキシレート)、テトラプロモビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールS-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)、臭素化フェニルグリシジルエーテル、ヘキサプロモベンゼン、ペンタプロモトルエン、ヘキサプロモシクロデカン、デカプロモジフェニルオキサイド、オクタプロモジフェニルオキサイド、エチレンビス(ペンタプロモフェニル)、エチレンビス(テトラプロモフタルイミド)、テトラプロモ無水フタル酸、トリプロモフェノール、トリス(トリプロモフェノキシ)トリアジン、ポリジプロモフェニレンオキサイド、ビス(トリプロモフェノキシエタン)、トリプロモネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、ペンタプロモベンジルアクリレート、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン等が挙げられる。

【0060】

5-2-2. 水和金属化合物

水和金属化合物は、結晶水をもつ金属化合物であり、例えば熱分析によるモル当たりの結水量が12~60%(質量%)の範囲のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。難燃効果等の点から、好ましくは、熱分解時の吸熱量が400 J/g以上、好ましくは600~2500 J/gの水和金属化合物が用いられる。かかる水和金属化合物の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ドー

ソナイト、アルミン酸化カルシウム、2水和石膏、ホウ酸亜鉛、メタホウ素酸バリウム、亜鉛ヒドロキシスズ酸塩、カオリン、パーミキュライト等が挙げられる。これらのうち特に好ましいものは水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムである。

【0061】

5-2-3. リン系化合物

リン系化合物は、「P-O-Z」（Zは有機基）の化学構造を有する化合物が好ましく、通常はリン原子が3価のものまたは5価のものが使用される。3価のものとしては、ホスファイト化合物、ホスホナイト化合物、ホスフィナイト化合物がある。一方、5価のリン原子を有するものとしては、ホスフェート化合物、ホスホネート化合物、ホスフィネート化合物がある。これらの中でも5価のリン原子を有するリン酸エステル化合物が保存安定性の観点から好ましく使用される。これらのリン酸エステル化合物のエステルを形成する有機基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基等のいずれであつてもよいが、中でも難燃性及びハンダ耐熱性の観点から、芳香族炭化水素基を有するものが好ましい。

【0062】

そのようなリン酸エステル化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェノール）ホスフェート、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

また、上記リン系化合物以外にも「-P(Z)₂=N-」（Zは有機基）の構造を有するホスファゼン化合物等も問題なく使用することができる。

【0063】

5-2-4. アンチモン化合物

アンチモン系化合物の具体的としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられる。

【0064】

5-3. その他添加剤

本発明のインクジェットインク組成物は必要に応じて、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を添加することができる。熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等が挙げられる。増粘剤としては、アスベスト、オルペン、ペントン、モンモリロナイト等が挙げられる。消泡剤は、印刷、塗工時および硬化時に生じる泡を消すために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。レベリング剤は、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。密着性付与剤としては、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等が挙げられる。

【0065】

また、保存安定性のために紫外線防止剤、可塑剤などを、本発明の主旨を損ねない範囲で添加することができる。

また、本発明の組成物にはインクジェット吐出性能安定化剤を使用することができ、具体的な商品名としては、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、新秋田化成(株)製）、メガファックF171、同F172、同F173、同F178K（以上、大日本インキ化学工業(株)製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム(株)製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、SC-105、同SC-106（以上、旭硝子(株)製）、KP341（信越化学工業(株)製）、ポリフロ-No. 75、ポリフロ-No. 95（以上、共栄社化学(株)製）等の界面活性剤等を挙げられる。

【0066】

6. インクジェットインク組成物の製造方法

本発明のインクジェットインク組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合した後、ニーダー、3本ロール、ビーズミルなどの公知の分散・混練し、適切な粘度になるように溶剤(C)で希釈して製造される。

末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)は、他の樹脂成分に混合・分散させるのが困難な場合があるので、結晶性樹脂(A)を溶剤で膨潤させてから混合することが好ましい。溶剤で膨潤させることにより、末結晶性樹脂は(A)は、上記分散・混練方法で容易に分散できる。

【0067】

末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)の溶剤への膨潤方法としては、結晶性樹脂(A)のパウダーと溶剤(C)を混合するだけでも調製できるが、好ましくは溶剤(C)の存在下、結晶性樹脂(A)の融点以上に加熱・溶融させた後、室温まで冷却させた方が結晶性樹脂(A)の膨潤度が高くなり、分散・混練が容易となる。この時使用される好ましい有機溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。

【0068】

7. 印刷方法

本発明のインクジェットインク組成物は各種のインクジェット方式でパターン印刷することができ、例えば、 piezo素子に電圧信号をかけることにより、インクの吐出を制御し、印字等を行なう方式等を使用することができる。図1に示すインクジェットヘッド(1)は、piezo素子(圧電素子)を用いたヘッドであり、本体(2)のインク吐出面(3)には複数のノズル(5)が形成されている。これらのノズル(5)に対してそれぞれpiezo素子(4)が設けられている。図2に示すようにpiezo素子(4)はノズル(5)とインク室(6)に対応して配置されている。piezo素子(4)に対して印加電圧 V_h を印加し、図2(a)~(c)に示すようにしてpiezo素子(4)を矢印方向に伸縮させることにより、インクを加圧して所定量のインク滴(7)をノズル(5)より吐出させるようになっている。

インクジェット方式の場合、インク滴(7)を微小にできるので、微細なパターンを形成することができる。

【0069】

8. 硬化方法

本発明の組成物は、インクジェット方式でパターン印刷した後、そのまま熱処理することにより硬化物とすることができる。

融点以上に加熱されると両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)は溶融すると同時に、その他の樹脂成分と反応し、3次元架橋により硬化する。硬化温度の範囲は、結晶性樹脂の融点以上から樹脂成分の熱分解温度までの間であれば問題ないが、本発明に用いられる結晶性樹脂の融点が40~250℃であることから、硬化温度は40~250℃の範囲が好ましく、より好ましくは80~200℃である。40℃未満であると硬化時間がかかりすぎ、250℃を超えると樹脂成分の熱分解が起こるので好ましくない。

【実施例】

【0070】

以下に、合成例及び実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0071】

<末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)の合成>

合成例1:

ジアリルテレフタレート(昭和電工(株)製)(246.3g, 1.00mol)、3-エチルー3-ヒドロキシメチルオキセタン(宇部興産(株)製)(116.2g, 1.00mol)、ジブチル錫オキサイド(東京化成(株)製)(0.25g)を蒸留装置のついた500ml四ッ口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら7時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに

3時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、1,4-ブタンジオール（東京化成(株)製）（45.06g, 0.500mol）を加え、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら4時間反応させた。その後、ジブチル錫オキサイド（0.25g）を加え、減圧してさらに10時間反応させた。前記反応後、系内を常圧、窒素雰囲気下としてから放冷し、末端オキセタニル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0072】

合成例2:

ジアリルテレフタレート（246.3g, 1.00mol）、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（116.2g, 1.00mol）、ジブチル錫オキサイド0.25gを蒸留装置のついた500ml四ッ口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら7時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに3時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、1,6-ヘキサンジオール（東京化成(株)製）（59.09g, 0.500mol）、ジブチル錫オキサイド（0.25g）を加え、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら4時間反応させた。その後、減圧してさらに4.5時間反応させた。前記反応後、系内を常圧、窒素雰囲気下としてから放冷し、末端オキセタニル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0073】

合成例3:

ジアリルテレフタレート（322.5g, 1.31mol）、1,6-ヘキサンジオール（77.4g, 0.65mol）、ジブチル錫オキサイド（0.32g）を蒸留装置のついた500ml四ッ口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら6時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに6時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷することにより、末端アリル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0074】

合成例4:

ジアリルテレフタレート（261.7g, 1.06mol）、1,6-ヘキサンジオール（188.4g, 1.59mol）、ジブチル錫オキサイド（0.26g）を蒸留装置のついた500ml四ッ口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら4時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに3時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷することにより、末端水酸基を有する結晶性樹脂を得た。

【0075】

合成例5:

合成例4で得られた末端水酸基を有する結晶性樹脂（62.0g, 水酸基202当量）、無水コハク酸（東京化成(株)製）（20.27g, 0.202mol）、γ-ブチロラクトン（BLと略記することがある。東京化成(株)製）（190g）を300ml四ッ口セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下120℃で6時間反応を行なった後、150℃で3時間反応を行った。反応液はFT-IRにより酸無水物由来のカルボニル基の吸収が消失したのを確認後放冷し、末端にカルボキシル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0076】

合成例6:

合成例4で得られた末端水酸基を有する結晶性樹脂（52.0g, 水酸基0.168当量）、無水ピロメリット酸（東京化成(株)製）（36.7g, 0.168mol）、γ-ブチロラクトン（207g）を300ml四ッ口セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下120℃で5時間反応を行なった。KF-801、KF-802（昭和電工(株)製）を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより無水ピロメリット酸のピークが消失したのを確認した後放冷し、末端に酸無水物基を有する結晶性樹脂を得た。

【0077】

＜その他樹脂成分の合成＞

前記合成例 1～6 の両末端に反応性基を有する結晶性樹脂以外に、ソルダーレジストあるいは層間絶縁膜としての特性を得るため、実施例の組成物に配合するの樹脂を合成した（合成例 7～9）。

【0078】

合成例 7：カルボキシル基を有するポリエステル樹脂

温度計、冷却管、窒素導入管、攪拌機を装着した四ッロフラスコにエピコート 828（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 エポキシ当量：189 ジャパンエポキシレジン（株）製）（227 g）、アジピン酸（東京化成（株）製）（94 g, 0.64 mol）、トリフェニルホスフィン（東京化成（株）製）（5.0 g）、エチルカルビトールアセテート（東京化成（株）製）（211 g）を仕込み、窒素雰囲気下 120℃で酸価が一定になるまで反応を行なった。さらに無水コハク酸（東京化成（株）製）（72 g, 0.72 mol）を加え、120℃で反応を行なった。反応は 120℃で FT-IR で酸無水物基のカルボニル基の吸収が消失するまで行なった。得られたカルボキシル基を有するポリエステル樹脂の固形分酸価は 90 mg KOH/g、固形分濃度は 65 質量%であった。

【0079】

合成例 8：エポキシ基を有するポリエステル樹脂

温度計、冷却管、窒素導入管、攪拌機を装着した四ッロフラスコにエピコート 828（236 g）、アジピン酸（132 g, 0.90 mol）、トリフェニルホスフィン（4.7 g）、エチルカルビトールアセテート（198 g）を仕込み、窒素雰囲気下 120℃で酸価がほぼなくなるまで反応を行なった。得られたエポキシ基を有するポリエステル樹脂の固形分濃度は 65 質量%であった。

【0080】

合成例 9：エチレン性不飽和基を有するポリエステル樹脂

温度計、冷却管、窒素導入管、攪拌機を装着した四ッロフラスコにエピコート 828（236 g）、アジピン酸（132 g, 0.90 mol）、アクリル酸（東京化成（株）製）（8.6 g）、トリフェニルホスフィン（4.7 g）、エチルカルビトールアセテート（203 g）を仕込み、空気雰囲気下 100℃で酸価がほぼなくなるまで反応を行なった。得られたエチレン性不飽和基を有するポリエステル樹脂の固形分濃度は 65 質量%であった。

【0081】

＜両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）の融点測定＞

合成例 1～5 の結晶性樹脂は、N, N-ジメチルホルムアミド（純正化学（株）製）中で加熱・溶解した後に、メタノールで再沈を行なうことにより精製し、さらに真空乾燥してメタノールを除いた。得られた合成例 1～5 の結晶性樹脂は示差熱分析計（DSC 8230（株）リガク製）により融点を測定した。

測定は窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で、40～200℃の範囲で実施した。測定は 2 回行い 2 回目に検出した融点を表 1 に示した。

合成例 6 の酸無水物基を有する結晶性樹脂は、酢酸エチル：n-ヘキサン＝3：1（体積比）の混合溶媒で再沈を行なうことにより精製し、その後は前記と同様の方法で融点を測定した。

【0082】

【表 1】

表 1

樹脂	融点(°C)
合成例1	155
合成例2	96
合成例3	93
合成例4	129
合成例5	125
合成例6	98

【0083】

＜インクジェットインク組成物の調製＞

実施例 1～8 及び比較例 1～2：インクジェットインク組成物の調製

表 2 に示す配合割合（単位：質量部）の主剤、硬化剤を別々にペイントシェーカー（浅田鉄工(株)製）を用いて 3 時間分散処理をすることにより調製し、使用前に混合して実施例 1～8 及び比較例 1～2 のインクジェットインク組成物を調製した。

ここで合成例 1～6 の結晶性樹脂は、固形分濃度が 30 質量%になるように γ -ブチロラクトンを加えた後、120℃に加温・溶解した後に放冷して γ -ブチロラクトンに膨潤した状態のものを使用した（実施例 1～7）。また、合成例 2 の樹脂については固形分濃度が 50 質量%のものも同様の方法で調製した（実施例 8）。

【0084】

＜インクジェットインク組成物の評価＞

線幅、ブリード、ハンダ耐熱及び電気絶縁性（絶縁抵抗）を以下の方法により判定した。その結果を表 3 に示す。

【0085】

・線幅

実施例 1～8 及び比較例 1～2 のインクジェットインク組成物を図 1、図 2 に示すインクジェット塗布装置を用いて、75 μ m 厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）300H、東レ・デュポン(株)製〕上に幅 100 μ m の細線をパターン印刷した。印刷された 100 μ m の細線をマイクロスコプ（VH-8000（株）キーエンス製）で測定した後、1 時間室温で放置してから 160℃ 20 分で熱硬化を行なった。熱硬化を行なった各基板について再度マイクロスコプで線幅を測定した。

【0086】

・ブリード

実施例 1～8 及び比較例 1～2 のインクジェットインク組成物を図 1、図 2 に示すインクジェット塗布装置を用いて、幅 100 μ m の細線をエポキシ樹脂基板上にパターン印刷を行なった。その後 1 時間室温で放置してから 160℃ 20 分で熱硬化を行なった。熱硬化を行なった各基板についてマイクロスコプでブリードの幅を測定した。

【0087】

・ハンダ耐熱

JIS・C-6481 の試験法に準じて、実施例 1～8 及び比較例 1、2 のインクジェットインク組成物を図 1、図 2 に示すインクジェット塗布装置を用いて、パターン印刷を行なった後、160℃ 20 分で熱硬化した。基板は銅箔（厚さ 35 μ m）片面積層ポリイミドフィルム（厚さ 50 μ m）からなるプリント基板〔ユピセル（登録商標）N、宇部興産(株)製〕を 1% 硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したものを使用した。インクジェットインク組成物を塗布・熱硬化した基板を 260℃ のハンダ浴に 5 秒間フロートさせることを 1 サイクルとして、サイクル毎に目視により硬化膜の“フクレ”と“ハン

ダもぐりこみ”を観察し、全く変化が認められない最大サイクル数で評価した。

【0088】

・電気絶縁性（絶縁抵抗）

市販の基板（IPC規格）のIPC-C（櫛型パターン）上に、図1、図2に示すインクジェット塗布装置を用いて、パターン印刷を行なった後、160℃、20分で熱硬化した。その基板を85℃、相対湿度85%の雰囲気下において192時間放置し、この処置前後で絶縁抵抗値を測定して電気絶縁性を評価した。絶縁抵抗値の測定は、処置前後の基板をJIS・C5012に準じて100V直流電圧を加え1分間保った後、その電圧印加状態で電気絶縁計にて行なった。

【0089】

【表 2】

表 2 ソルダレジスト用インクジェットインク組成物配合組成 ※()内は固形分

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
主剤	結晶性樹脂	合成例1(末端オキセタニル基 BL70質量%含有)			
		合成例2(末端オキセタニル基 BL70質量%含有)	80.0(24.0)		
		合成例3(末端アリル基 BL70質量%含有)		80.0(24.0)	
		合成例4(末端水酸基 BL70質量%含有)			80.0(24.0)
		合成例7(65質量%)	73.8(48.0)		
		合成例9(65質量%)		73.8(48.0)	73.8(48.0)
	その他樹脂成分	EPPN-501H *1(固形分80質量%ECA *2溶液)	33.8(27.0)		21.3(17.0)
		リポキシ SP-4010 *3		27.0(27.0)	
		BN-1015 *4			10.0(10.0)
		フタロシアニングリーン	1.0(1.0)	1.0(1.0)	1.0(1.0)
硬化剤	着色剤	ECA	61.4(0.0)	68.2(0.0)	63.9(0.0)
	希釈溶剤	主剤合計	250.0(100.0)	250.0(100.0)	250.0(100.0)
	バインダー樹脂	ハロン80 *5(固形分70% DPGM *6溶液)	6.0(4.2)	6.0(4.2)	6.0(4.2)
	硬化触媒	キューゾール C11ZCNS *7	2.0(2.0)	2.0(2.0)	2.0(2.0)
		ジクミルパパーオキサイド *8			
	希釈溶剤	ECA		2.0(2.0)	
		硬化剤合計	7.5(0.0)	7.5(0.0)	7.5(0.0)
			15.5(6.2)	15.5(6.2)	15.5(0.0)
	主剤:硬化剤 配合比率		250.0:15.5	250.0:5.0	250.0:15.5

*1 EPPN-501H:トリフェニルメタン型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製)

*5 ハロン80:アセトフェノン樹脂(本州化学工業(株)製)

*2 ECA:エチルカルビトールアセテート(=ジエチレングリコールエチルエーテル)

*6 DPGM:ジプロピレングリコールメチルエーテル

*3 リポキシ SP-4010:東京化成(株)製

*7 1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム トリメリテート(四国化成(株)製)

*4 BN-1015:酸無水物基含有ポリブタジエン樹脂(日本曹達(株)製)

*8 ジクミルパパーオキサイド(日本油脂(株)製)

【表3】

表 2(続き) ソルダーレジスト用インクジェットインク組成物配合組成							※()内は固形分	
			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8		
主剤	結晶性樹脂	合成例5(末端カルボキシシル基 BL70質量%含有)	80.0(24.0)		20.0(6.0)			
		合成例6(末端酸無水物基 BL70質量%含有)		80.0(24.0)				
		合成例2(末端オキセタニル基 BL50質量%含有)						
		合成例8(65質量%)	73.8(48.0)			84.0(42.0)		
	着色剤	EPPN-501H(固形分80質量%ECA溶液)	33.8(27.0)	33.8(27.0)	33.8(27.0)	33.8(27.0)		
		フタロシアニングリーン	1.0(1.0)	1.0(1.0)	1.0(1.0)	1.0(1.0)		
	希釈溶剤	ECA	61.4(0.0)	61.4(0.0)	61.4	85.0(0.0)		
		BL			32.3			
		主剤合計	250.0(100.0)	250.0(100.0)	250.0(100.0)	250.0(100.0)		
硬化剤	バインダー樹脂	ハロン80(固形分70% DPGM溶液)	6.0(4.2)	6.0(4.2)	6.0(4.2)	6.0(4.2)		
	硬化触媒	キューゾール C11ZCNS	2.0(2.0)	2.0(2.0)	2.0(2.0)	2.0(2.0)		
	希釈溶剤	ECA	7.5(0.0)	7.5(0.0)	7.5(0.0)	7.5(0.0)		
		硬化剤合計	15.5(6.2)	15.5(6.2)	15.5(6.2)	15.5(6.2)		
主剤:硬化剤 配合比率			250.0:15.5	250.0:15.5	250.0:15.5	250.0:15.5		

【表 4】

表 2(続き) ソルダレージスト用インクジェットインク組成物配合組成		※()内は固形分	
		比較例1	比較例2
主剤	結晶性樹脂	—	
	合成例8(65質量%)	73.8(48.0)	
	その他樹脂成分		
	EPPN-501H(固形分80質量% ECA溶液)	33.8(27.0)	33.8(27.0)
	エピコート828 *9	24.0(24.0)	24.0(24.0)
	IPU-22AH *10		48.0(48.0)
	フタロシアニングリーン	1.0(1.0)	1.0(1.0)
	ECA	117.4(0.0)	43.2(0.0)
	主剤合計	250.0(100.0)	150.0(100.0)
	ハロン80(固形分70% DPGM溶液)	6.0(4.2)	6.0(4.2)
硬化剤	キュアゾール C11ZCNS	2.0(2.0)	2.0(2.0)
	ECA	7.5(0.0)	7.5(0.0)
	硬化剤合計	15.5(6.2)	15.5(6.2)
	主剤:硬化剤 配合比率	250.0:15.5	150.0:15.5

* 9: エピコート828:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製)

* 10: IPU-22AH: 7, 12-ジメチル-7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸部分無水物(岡村製油(株)製)

【表 5】

表 3 評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
線幅 (μm)					
熱硬化前	100	100	100	100	100
熱硬化後	110	100	110	110	100
ブリード	無	無	無	無	無
ハンダ耐熱 ($260^{\circ}\text{C} \times 5\text{秒}$)	2回	2回	2回	2回	2回
電気絶縁性 (Ω)					
処理前	5.7×10^{13}	3.5×10^{13}	9.2×10^{12}	1.0×10^{13}	1.8×10^{13}
処理後	3.2×10^{12}	1.2×10^{12}	2.2×10^{12}	1.1×10^{12}	1.0×10^{12}

【表 6】

表 3 (続き) 評価結果

	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
線幅 (μm)					
熱硬化前	100	100	100	100	100
熱硬化後	110	130	100	200	250
ブリード	無	無	無	無	有 (0.1mm)
ハンダ耐熱 ($260^{\circ}\text{C} \times 5\text{秒}$)	2回	2回	2回	2回	2回
電気絶縁性 (Ω)					
処理前	2.7×10^{13}	2.1×10^{13}	1.0×10^{13}	1.8×10^{13}	2.4×10^{13}
処理後	3.8×10^{12}	1.9×10^{12}	1.1×10^{12}	1.6×10^{12}	1.3×10^{12}

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】インクジェット塗布装置のインクジェットヘッドの概略図である。

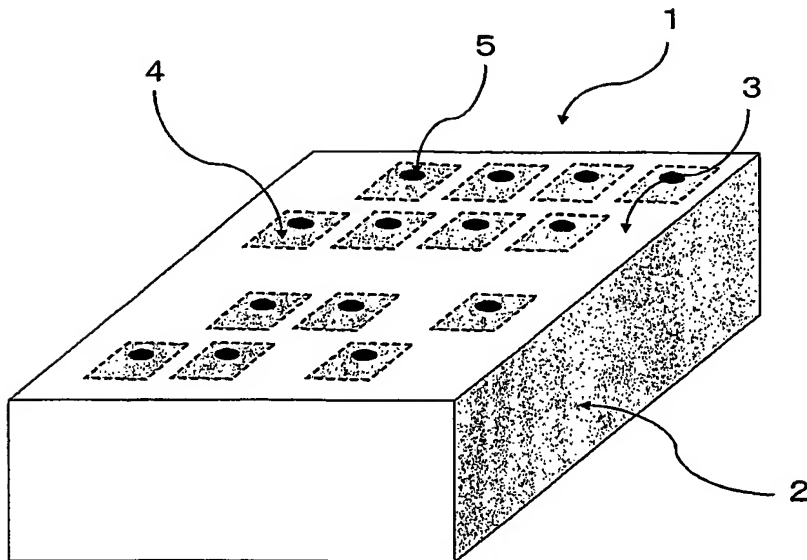
【図2】図1のインクジェットヘッドによる印刷の説明図である。

【符号の説明】

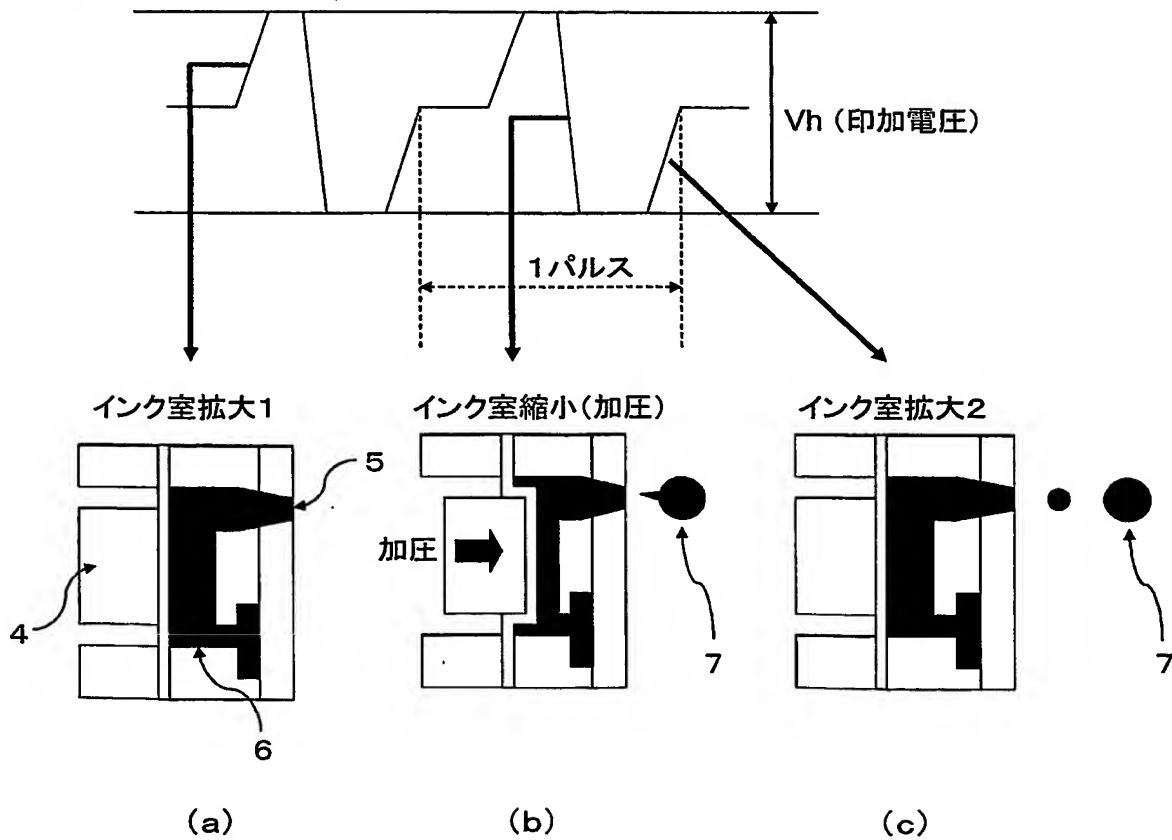
【0091】

- 1 インクジェットヘッド
- 2 本体
- 3 インク吐出面
- 4 ピエゾ素子
- 5 ノズル
- 6 インク室
- 7 インク滴

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



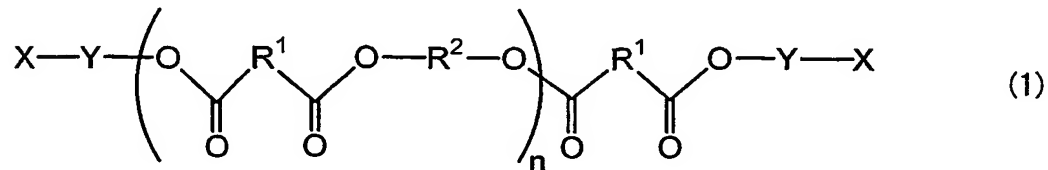
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プリードや加熱時のダレによる線幅変化がなく、インクジェット方式による印刷で高精細なパターンを形成可能なソルダーレジストあるいは層間絶縁膜に適したインクジェットインク組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】



(式中の記号は、明細書の記載の通り)で示される構造に代表され、融点が40～250℃の範囲にある、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)を必須成分とするインクジェットインク組成物、前記必須成分組成物が、溶剤(C)中に溶解または分散されているインクジェットインク組成物、前記インクジェットインク組成物の硬化方法及び硬化物、前記インクジェットインク組成物からなる絶縁保護皮膜及び層間絶縁膜、並びに前記膜を有するプリント配線板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-428157
受付番号	50302123786
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第二ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2003-428157

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016698

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-428157
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse